

**SURFACE TREATING AGENT FOR AUTOMOTIVE BODY AND METHOD FOR FORMING PHOTOCATALYTIC COATING FILM ON AUTOMOTIVE BODY BY USING SAME**

**Patent number:** JP11236518  
**Publication date:** 1999-08-31  
**Inventor:** HAYAKAWA MAKOTO  
**Applicant:** TOTO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *B01J35/02; B01J37/02; B05D1/38; B62D25/02; C08K3/36; C08K9/06; C09D1/00; C09D5/00; C09D5/16; B01J35/00; B01J37/00; B05D1/38; B62D25/00; C08K3/00; C08K9/00; C09D1/00; C09D5/00; C09D5/16; (IPC1-7): C09D5/00; B01J35/02; B01J37/02; B05D1/38; B62D25/02; C08K3/36; C08K9/06; C09D1/00; C09D5/16*  
**- european:**  
**Application number:** JP19980039041 19980220  
**Priority number(s):** JP19980039041 19980220

Report a data error here

**Abstract of JP11236518**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a surface treating agent which improves the bonding strength of a photocatalytic layer to the surface of an automotive body by providing a hydrosol prepared by partially hydrophobizing a water-dispersed inorganic colloid having a negative surface charge in water. **SOLUTION:** There is provided a surface treating agent comprising a hydrosol prepared by partially hydrophobizing a waterdispersed inorganic colloid, such as silica sol, having a negative surface charge in water by a contact reaction with positive ionic species of such as a silane derivative having at least one silanol group in the molecule (e.g. trimethylchlorosilane) and/or its condensate, a 4-8C alkyl-or alkenyl-containing ammonium compound such as triocky lammonium sulfate, or a water-soluble aluminum salt such as aluminum sulfate. The surface of an automotive body is cleaned by washing and is coated with this treating agent to deposit the silica particles to thereby hydrophilize the surface. The treated surface is then coated with a photocatalytic coating fluid containing photocatalytic particles such as rutile titanium oxide and dried to form a photocatalytic layer thereon.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 3 6 5 1 8

(43) 公開日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I			
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00		D
B 0 1 J	35/02	B 0 1 J	35/02		J
	37/02		37/02	3 0 1	E
B 0 5 D	1/38	B 0 5 D	1/38		
B 6 2 D	25/02	B 6 2 D	25/02		
審査請求	有	請求項の数 7	O L	(全 5 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-39041

(22) 出願日 平成10年(1998)2月20日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

東陶機器株式会社内

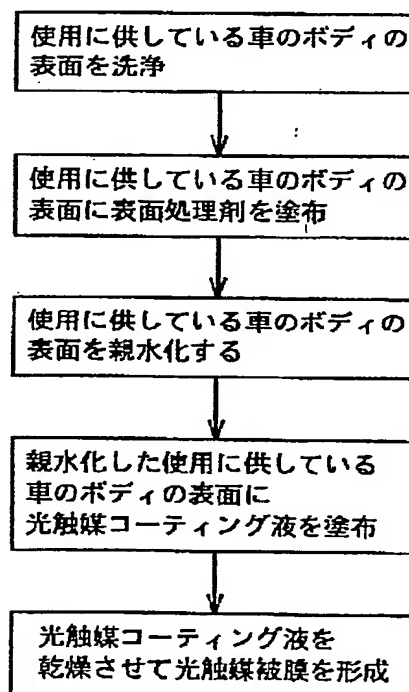
(74) 代理人 弁理士 小山 有 (外1名)

(54) 【発明の名称】 自動車ボディ用表面処理剤及びこの表面処理剤を用いた自動車ボディに対する光触媒被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 既に使用に供されている自動車ボディの表面に、防汚性を発揮する光触媒被膜を形成する。

【解決手段】 自動車のボディ表面を洗浄して汚れを落とした後、当該表面に本発明に係る表面処理剤を塗布する。すると、ボディ表面にはシリカ粒子が沈着し、親水化せしめられる。そこで、この親水化された表面に光触媒コーティング液を塗布し乾燥せしめることで、ボディ表面に対する結合力に優れた光触媒層が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自動車のボディ表面に光触媒被膜を形成する前に、当該表面の前処理を行うために塗布する表面処理剤であって、この表面処理剤は水中で負の表面電荷を有する水分散無機コロイドを部分的に疎水化した水性ゾルからなることを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項2】 請求項1に記載の自動車ボディ用表面処理剤において、前記水分散無機コロイドがシリカゾルであることを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項3】 請求項2に記載の自動車ボディ用表面処理剤において、前記シリカゾルの部分的な疎水化は、分子内に少なくとも1個のシラノール基を有するシラン誘導体及び／又はその縮合物との接触反応にてなされたことを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項4】 請求項2に記載の自動車ボディ用表面処理剤において、前記シリカゾルの部分的な疎水化は、正のイオン種によってなされたことを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項5】 請求項4に記載の自動車ボディ用表面処理剤において、前記正のイオン種は、炭素数4～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアンモニウム化合物、若しくは水溶性アルミニウム塩であることを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項6】 請求項2に記載の自動車ボディ用表面処理剤において、この表面処理剤は、シリカゾルに分子内に少なくとも1個のシラノール基を有するシラン誘導体及び／又はその縮合物を接触反応せしめた後、正のイオン種を接触せしめて部分的に疎水化せしめたものであることを特徴とする自動車ボディ用表面処理剤。

【請求項7】 水中で負の表面電荷を有する水分散無機コロイドを部分的に疎水化した水性ゾルを自動車のボディ表面に塗布して親水化せしめた後に、当該自動車のボディ表面に光触媒コーティング液を塗布するようにしたことを特徴とする自動車ボディに対する光触媒被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、既に使用に供されている自動車のボディに防汚性の光触媒被膜を形成するための表面処理剤と、この表面処理剤を用いた光触媒被膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車のボディは、煤塵や排気ガス等の燃焼生成物等の付着により汚れやすい。具体的にはサイドボディには筋状の黒い汚れが、またボンネット（フロントボディ）には水玉状の黒い汚れが生じやすく、これらの汚れの除去には時間がかかる。

【0003】 ここで、自動車のボディに視覚的に目立つ汚れが生じるのは以下のメカニズムに基づくと考えられ

る。まず、大気中に浮遊する煤塵等が晴天時にボンネットやサイドボディに堆積する。この堆積物の大部分は降雨の際に雨水により流されるが、自動車のボディは塗装によって疎水性表面となっているので、ボンネットでは水滴が残留し、サイドボディでは雨筋状に水滴が残留する。そして、表面が乾燥すると、水滴が残留した部分に黒い汚れが付着し、ボンネットには水玉状の黒い汚れが生じ、サイドボディには筋状の黒い汚れが生じる。

【0004】 燃焼生成物等の付着による汚れに対する従来の対策は、一般的に撥水性ワックスをボディに塗布し、ボディ表面に水滴が残留しないようにしている。

【0005】 ところで、本発明者らは、PCT/WO96/29375号に開示したように、基材表面に光触媒層を形成すると、光触媒の光励起に応じて前記光触媒層表面が、水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下という高度の親水性を呈することを見出し、さらにそれによりガラス、レンズ、鏡等の透明部材の防曇・視界確保性向上、自動車ボディ、物品表面の水洗浄性・降雨洗浄性向上などの効果が得られることを見出した。

【0006】 また、光触媒層に紫外線を照射すると、価電子帯にあった電子（ $e^-$ ）が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔（ $h^+$ ）が生じ、これら電子（ $e^-$ ）及び正孔（ $h^+$ ）が酸化還元反応を促進することで、汚れ成分を分解する作用があることは従来から知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述した光触媒層を既に使用に供している自動車のボディ表面に形成しようとすると、ボディ表面には既に汚染物質が付着している場合が多く、汚染物質の影響で光触媒層を形成するためのコーティング液が弾かれたり、光触媒層のボディ表面に対する固着力が不足してしまう。

【0008】 また、ボディ表面に付着している汚れ成分を洗浄によって除去したとしても、ボディ表面は疎水性であるので、光触媒コーティング液をムラなく塗布することは困難である。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、既に使用に供されている自動車ボディの表面に光触媒層を形成する前に、予めボディ表面に塗布することで当該表面を親水化し、最外側となる光触媒層のボディ表面への結合強度を向上させる表面処理剤を提供することを目的とする。

【0010】 上記課題を解決すべく本発明に係る自動車ボディ用表面処理剤は、水中で負の表面電荷を有する水分散無機コロイドを部分的に疎水化した水性ゾルから構成される。

【0011】 前記水分散無機コロイドとしては、シリカゾルやリチウムシリケート、酸化アンチモン等が挙げられるが、シリカゾルが最適である。酸性シリカゾルとしては例えば、カタロイドSN（触媒化成社製）、スノー

テックスO（日産化学社製）、スノーテックスOL（日産化学社製）があり、塩基性シリカゾルとしては例えば、カタロイドS-20L（触媒化成社製）、スノーテックス20（日産化学社製）、スノーテックスC（日産化学社製）及びスノーテックスN（日産化学社製）がある。

【0012】また、シリカゾルの部分的な疎水化は、分子内に少なくとも1個のシラノール基を有するシラン誘導体及び／又はその縮合物との接触反応、或いは、正のイオン種との接触反応にてなすことができる。ここで、正のイオン種としては、炭素数4～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアンモニウム化合物、若しくは水溶性アルミニウム塩が挙げられる。

【0013】分子内に少なくとも1個のシラノール基を有するシラン誘導体及び／又はその縮合物としては、トリメチルクロルシラン、トリメチルモノメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリプロボキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。

【0014】炭素数4～18のアルキル基又はアルケニル基を有するアンモニウム化合物としては、トリメチルオクチルアンモニウムメチルサルフェート、ジメチルエチルデシルアンモニウムエチルサルフェード、トリメチルラウリルアンモニウムトルエンシルホネート、ビス（2-ヒドロキシエチル）メチルステアリルアンモニウムジメチルホスフェート、ビス（2-ヒドロキシエチル）メチルオレイルアンモニウムジメチルホスフェート、γ-ラウロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルオクチルアミン酢酸塩、ラウリルアミン-Ｐ-トルエンシルホン酸塩等が挙げられる。また、水溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム等が挙げられる。

【0015】また、光触媒コーティング液を構成する光触媒粒子としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。

【0016】光触媒層の形成方法としては、図1に示すように、自動車のボディ表面を洗浄して汚れを落とした

後、当該表面に上記構成の表面処理剤を塗布する。すると、ボディ表面にはシリカ粒子が沈着して親水化せしめられる。そこで、この親水化された表面に光触媒コーティング液を塗布し乾燥せしめることで、ボディ表面に対する結合性に優れた光触媒層が得られる。

【0017】因みに、特公昭62-18224号公報には、合成樹脂成形物等の疎水性固体表面に水系高分子液を塗布するための前処理剤として、水中で負の表面電荷を有する水分散無機コロイドを部分的に疎水化した水性ゾルが提案されているが、自動車のボディ表面に光触媒層を形成するための前処理剤としては何ら示唆されていない。

【0018】また、本出願人は、コロイダルシリカと界面活性剤を含有する表面処理剤を提案している。しかしながら、界面活性剤を含む場合には、界面活性剤の添加量にもよるが、その上に形成する光触媒層の特性に悪影響を及ぼしたり、光触媒層の剥離を引き起こすことが考えられる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】（実施例1）水分散シリカゾル（有効濃度20重量%）とトリメチルクロルシランとを混合し、20℃で1時間攪拌して加水分解し、接触反応させた後、水で希釈して表面処理剤を調製した。この表面処理剤を、既に使用に供されている自動車のボンネット表面にスポンジ拭きにより塗布した後、石原産業製光触媒コーティング液STK01（酸化チタン粒子8重量部とアルキルシリケート2重量部と硝酸水溶液54.8重量部とメタノール28重量部とプロパノール7.2重量部からなる組成物）を溶媒（2-プロパノール9重量部とジアセトンアルコール1重量部との混合液）で100倍に希釈して得た光触媒コーティング液を、直径8mmのエアガンを用いて105m<sup>2</sup>/gスプレーコーティング法により塗布後、20℃で20分乾燥させることにより、塗膜を硬化させて試料を得た。上記試料について、塗膜形成後、3時間太陽光に晒すことにより、紫外線が照射されるようにした後、水を噴霧したところ、水滴が形成されず、水が一様に広がる様子が観察された。

【0020】（実施例2）水分散シリカゾル（有効濃度20重量%）とトリメチルオクチルアンモニウムメチルサルフェートとを混合し、20℃で1時間攪拌して加水分解し、接触反応させた後、水で希釈して表面処理剤を調製した。この表面処理剤を、既に使用に供されている自動車のボンネット表面に塗布した後、前記実施例1と同様に光触媒コーティング液を塗布・乾燥させることにより、光触媒層を硬化させて試料を得た。上記試料について、前記実施例1と同様に、3時間太陽光に晒すことにより、紫外線が照射されるようにした後、水を噴霧したところ、水滴が形成されず、水が一様に広がる様子が観察された。

【0021】（実施例3）先ず、水分散シリカゾル（有

効濃度20重量%)とトリメチルクロルシランとを混合し、更にトリメチルオクチルアンモニウムメチルサルフェートの希釈液を加えて表面処理剤を調製した。この表面処理剤を、既に使用に供されている自動車のボンネット表面に塗布した後、前記実施例1と同様に光触媒コーティング液を塗布・乾燥させることにより、光触媒層を硬化させて試料を得た。上記試料について、前記実施例1と同様に、3時間太陽光に晒すことにより、紫外線が照射されるようにした後、水を噴霧したところ、水滴が形成されず、水が一様に広がる様子が観察された。

【0022】(実施例4) 先ず、水分散シリカゾル(有効濃度20重量%)とトリメチルクロルシランとを混合し、更に硫酸アルミニウムの希釈液を加えて表面処理剤を調製した。この表面処理剤を、既に使用に供されている自動車のボンネット表面に塗布した後、前記実施例1と同様に光触媒コーティング液を塗布・乾燥させることにより、光触媒層を硬化させて試料を得た。上記試料について、前記実施例1と同様に、3時間太陽光に晒すことにより、紫外線が照射されるようにした後、水を噴霧したところ、水滴が形成されず、水が一様に広がる様子が観察された。

【0023】(比較例1) 既に使用に供されている自動車のボンネット表面に、洗浄処理をせずに、石原産業製光触媒コーティング液STK01(酸化チタン粒子8重量部とアルキルシリケート2重量部と硝酸水溶液54.8重量部とメタノール28重量部とプロパノール7.2重量部からなる組成物)を溶媒(2-プロパノール9重量部とジアセトンアルコール1重量部との混合液)で100倍に希釈して得た光触媒コーティング液を、直径8mmのエアガンを用いて105m<sup>2</sup>/gスプレーコーティング法により塗布後、20℃で20分乾燥させること

により、光触媒層を硬化させて試料を得た。上記試料について、光触媒層形成後、3時間太陽光に晒すことにより、紫外線が照射されるようにした後、水を噴霧してみたが、所々水滴が弾かれたり付着してしまい、十分に親水化されていない様子が観察された。これは、光触媒が均一に塗布されていないためと考えられる。

【0024】(比較例2) コロイダルシリカを22重量%、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを0.02重量%含有する表面処理剤を調製したが、凝集が起こり表面処理剤としては不安定であることが確認された。

【0025】(比較例3) コロイダルシリカを2.0重量%、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを0.2重量%含有する表面処理剤を調製したが、凝集が起こり保存性が悪く、表面処理剤としては使用できないことが判明した。

【0026】以上の実施例及び比較例より、水中で負の表面電荷を有する水分散無機コロイドを部分的に疎水化した水性ゾルを表面処理剤を既に使用に供されている自動車のボンネット表面に塗布してから、光触媒性親水性被膜を形成すると、親水性が発現しやすいことが確認された。

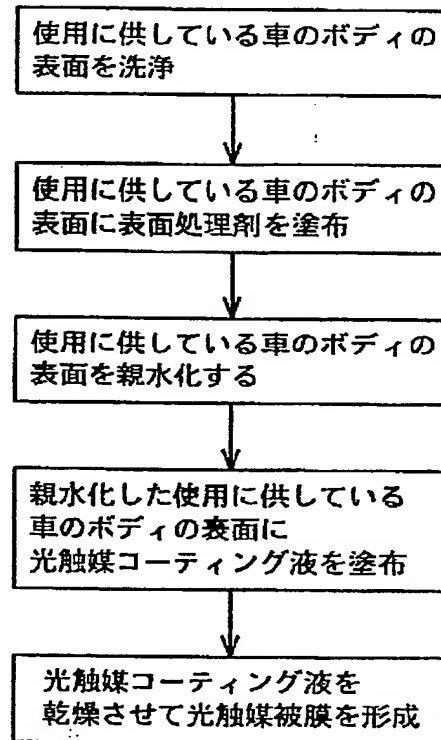
【0027】

【発明の効果】以上に説明した如く、自動車のボディ表面に本発明に係る表面処理剤を予め塗布した後に、光触媒コーティング液を塗布して光触媒被膜を形成することで、安定的に光触媒の光励起に応じた防汚効果が発現されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】自動車のボディに光触媒被膜を形成する方法の一例を示すブロック図

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 08 K 3/36  
9/06  
C 09 D 1/00  
5/16

識別記号

F I

C 08 K 3/36  
9/06  
C 09 D 1/00  
5/16